

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(2¹) Anmeldenummer: 88106673.2

(51) Int. Cl.⁴: **C07D 213/86 , C07D 405/14 ,
C07D 409/14 , C07D 417/14 ,
C07D 471/04**

(22) Anmeldetag: 26.04.88

(30) Priorität: 29.04.87 CH 1629/87

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.11.88 Patentblatt 88/44

(94) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL

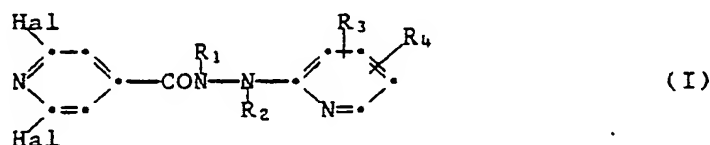
(71) Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel(CH)

(72) Erfinder: **Kunz, Walter, Dr.**
Buchenstrasse 9
CH-4104 Oberwil(CH)

(74) Vertreter: **Zumstein, Fritz, Dr. et al**
Bräuhäusstrasse 4
D-8000 München 2(DE)

(54) **Mittel zum Schutz gegen Pflanzenkrankheiten.**

(57) Neue substituierte Isonicotinoyl-pyridinyl-hydrazin-Derivate der allgemeinen Formel



in welcher bedeuten:

Hal Halogen;

R₁ Wasserstoff, Methyl oder den Rest COR₅

R₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder einen der Reste COR₅ oder CO-Z-R₆;

R₃ Wasserstoff, Halogen, Trifluormethyl, Trichlormethyl, COOH, COOCH₃, OH oder Nitro;

R₄ Wasserstoff, Halogen, Methoxy oder Methyl;

R₅ C₁-C₆-Alkyl, ein-oder mehrfach mit Halogen substituiertes C₁-C₆-Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₁-C₆-Alkyl, ein-oder mehrfach mit Halogen substituiertes und durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, ein-oder mehrfach mit Halogen substituiertes C₂-C₄-Alkenyl, Phenyl, durch Halogen, Methyl, Trifluormethyl oder Trichlormethyl substituiertes Phenyl, Benzyl, durch Halogen, Methyl, Trifluormethyl oder Trichlormethyl substituiertes Benzyl, ein 5-oder 6-gliedriger Heterocyclus mit Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel als Heteroatome, ein 3-bis 6-gliedriges Cycloalkyl oder ein einfach-oder mehrfach durch Halogen oder Methyl substituiertes Cycloalkyl;

R₆ C₁-C₅-Alkyl, Phenyl oder falls Z die CO-Gruppe darstellt OC₁-C₂-Alkyl; und

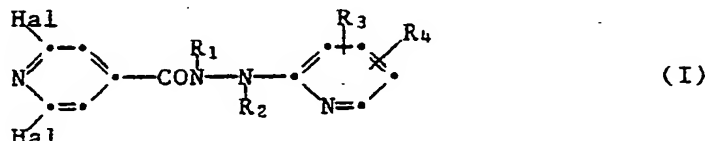
Z Sauerstoff, Schwefel oder die CO-Gruppe.

Die neuen Wirkstoffe besitzen pflanzenschützende Eigenschaften und eignen sich insbesondere zum präventiven Schutz von Pflanzen gegen den Befall von phytopathogenen Mikroorganismen wie Fungi, Bakterien und Pilze.

Mittel zum Schutz gegen Pflanzenkrankheiten

Die vorliegende Erfindung betrifft neue substituierte Isonicotinoylpyridinyl-hydrazin-Derivate der nachstehenden Formel I. Die Erfindung betrifft ferner die Herstellung dieser Substanzen sowie die als Wirkstoff mindestens eine dieser Verbindungen enthaltenden Mittel. Die Erfindung betrifft darüber hinaus die Herstellung der genannten Mittel sowie die Verwendung der Wirkstoffe oder der Mittel zum Schutz von Pflanzen gegen den Befall durch schädliche Mikroorganismen, beispielsweise pflanzenschädigende Pilze, Bakterien und Viren.

Die erfindungsgemässen Verbindungen entsprechen der allgemeinen Formel I



in welcher bedeuten:

Hal Halogen;

R₁ Wasserstoff, Methyl oder den Rest COR₅;

R₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder einen der Reste COR₅ oder CO-Z-R₆;

R₃ Wasserstoff, Halogen, Trifluormethyl, Trichlormethyl, COOH, COOCH₃, OH oder Nitro;

R₄ Wasserstoff, Halogen, Methoxy oder Methyl;

R₅ C₁-C₆-Alkyl, ein-oder mehrfach mit Halogen substituiertes C₁-C₆-Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₁-C₆-Alkyl, ein-oder mehrfach mit Halogen substituiertes und durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, ein-oder mehrfach mit Halogen substituiertes C₂-C₄-Alkenyl, Phenyl, durch Halogen, Methyl, Trifluormethyl oder Trichlormethyl substituiertes Phenyl, Benzyl, durch Halogen, Methyl, Trifluormethyl oder Trichlormethyl substituiertes Benzyl, ein 5-oder 6-gliedriger Heterocyclus mit Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel als Heteroatome, ein 3-bis 6-gliedriges Cycloalkyl oder ein einfach-oder mehrfach durch Halogen oder Methyl substituiertes Cycloalkyl;

R₆ C₁-C₅-Alkyl, Phenyl oder falls Z die CO-Gruppe darstellt OC₁-C₂-Alkyl; und

Z Sauerstoff, Schwefel oder die CO-Gruppe; mit Ausnahme von 1-(Pyridin-2'yl)-2-(2,6-dichlorisonicotinoyl)-hydrazin.

Halogen selbst oder als Bestandteil eines anderen Substituenten bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Jod, vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom.

Unter Alkyl selbst oder als Bestandteil eines anderen Substituenten sind gerad- und verzweigt-kettige Alkyle zu verstehen. Sie stellen je nach Zahl der angegebenen Kohlenstoffatome beispielsweise folgende Gruppen dar: Methyl, Ethyl sowie die Isomeren von Propyl, Butyl, Pentyl oder Hexyl, wie z.B. Isopropyl, Isobutyl, tert.-Butyl, sek.-Butyl oder Isopentyl.

Alkenyl steht z.B. für Propenyl-(1), Allyl, Butenyl-(1), Butenyl-(2) oder Butenyl-(3).

Cycloalkyl bedeutet wahlweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, vorzugsweise Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl. Unter den substituierten Cycloalkylresten ist 2,2-Dimethyl-3,3-dichlorcyclopropyl bevorzugt.

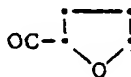
Unter den 5-oder 6-gliedrigen Heterocyclen mit Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel als Heteroatome sind z.B. bevorzugt: Thiophen, Thiazol, Furan, Pyridin, Thiadiazol, darunter 1,2,3-Thiadiazol.

Aufgrund ihrer ausgeprägten pflanzen schützenden mikrobiziden Eigenschaften sind diejenigen Wirkstoffe der Formel I bevorzugt, die folgende Substituenten oder Kombinationen dieser Substituenten untereinander aufweisen:

1) Hal bedeutet Chlor oder Brom;

R₁ ist Wasserstoff;

R₂ stellt Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder eine der Gruppen COCH₃, COC₂H₅ oder



dar; und

R₃ und R₄ stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen oder Trifluormethyl.

2) Hal bedeutet Chlor;

R₁ ist Wasserstoff;

5 R₂ stellt Wasserstoff, Methyl oder Ethyl dar; und

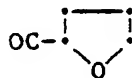
R₃ und R₄ stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen oder Trifluormethyl.

3) Hal bedeutet Chlor;

R₁ ist Wasserstoff;

R₂ stellt eine der Gruppen COCH₃, COC₂H₅ oder

10



15

dar; und

R₃ und R₄ stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen oder Trifluormethyl.

4) Hal bedeutet Chlor;

R₁ ist Wasserstoff;

R₂ stellt Wasserstoff, Methyl oder Ethyl dar;

20

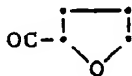
R₃ steht für Wasserstoff oder 3-Chlor; und R₄ steht für Wasserstoff oder 5-Trifluormethyl.

5) Hal bedeutet Chlor;

R₁ ist Wasserstoff;

R₂ stellt eine der Gruppen COCH₃, COC₂H₅ oder

25



30

dar;

R₃ steht für Wasserstoff oder 3-Chlor; und

R₄ steht für Wasserstoff oder 5-Trifluormethyl.

Wegen ihrer hervorragenden biologischen Aktivität sind folgende Verbindungen bevorzugt:

1-Acetyl-1-pyridin-2'-yl)-2-(2,6-dichlorisonicotinoyl)-hydrazin;

35

1-Propionyl-1-pyridin-2'-yl)-2-(2,6-dichlorisonicotinoyl)-hydrazin;

1-Tetrahydrofuroyl-1-pyridin-2'-yl)-2-(2,6-dichlorisonicotinoyl)-hydrazin;

1-(3'-Chlor-5'-trifluormethylpyridin-2'-yl)-(2,6-dichlorisonicotinoyl)-hydrazin;

1-Methyl-1-(3'-chlor-5'-trifluormethylpyridin-2'-yl)-(2,6-dichlorisonicotinoyl)-hydrazin;

1-Ethyl-1-(3'-chlor-5'-trifluormethylpyridin-2'-yl)-(2,6-dichlorisonicotinoyl)-hydrazin.

40

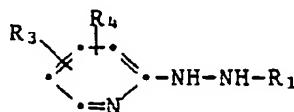
Die Verbindung 1-(Pyridin-2'-yl)-2-(2,6-dichlorisonicotinoyl)-hydrazin ist bereits beschrieben. Ueber ihre biologischen Eigenschaften ist jedoch bisher nichts bekannt geworden. Sie hat sich nun überraschenderweise als sehr aktiv gegen Pflanzenkrankheiten erwiesen. Sie stellt als Wirkstoff in Form von Mitteln zum Schutz von Pflanzen gegen Krankheitsbefall sowie mit ihrer Verwendung zu diesem Zweck einen Bestandteil der vorliegenden Erfindung dar.

45

Die Verbindungen der Formel I werden erfindungsgemäss hergestellt, indem man entweder

a) 2-Hydrazino-pyridin-Derivate der Formel II

50



(II)

mit 2,6-Dihaloisonicotinoyl-Derivaten der Formel III

55



in einem inerten Lösungsmittel oder

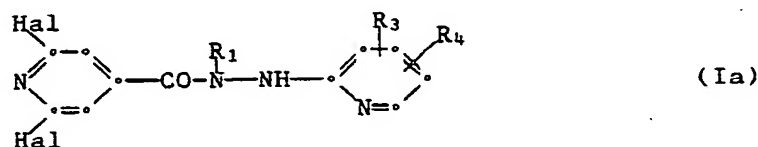
b) 2,6-Dihaloisonicotinsäurehydrazid-Derivate der Formel IV



mit substituierten 2-Halopyridin-Derivaten der Formel V



in einem inerten Lösungsmittel gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt, und anschliessend
c) die erhaltenen Verbindungen der Formel Ia



mit Verbindungen der Formel IV

$\text{R}_2\text{CO-Y}$ (IV)

in einem inerten Lösungsmittel gegebenenfalls in Gegenwart einer Base reagieren lässt, wobei A Halogen, O-C₁-C₄-Alkyl oder S-C₁-C₄-Alkyl darstellt und Y Halogen oder O-C₁-C₄-Alkyl bedeutet und Hal und R₁ bis R₄ die in der Einleitung unter Formel I angegebenen Bedeutungen besitzen.

Die Reaktionstemperaturen der einzelnen Verfahrensstufen betragen für (a) und (c) 0° bis 180°C, vorzugsweise 20° bis 80°C, und für (b) -10° bis 180°C, vorzugsweise 0° bis 70°C.

In der Verfahrensstufe (c) ist die Verwendung von säurebindenden Mitteln vorteilhaft. Als solche kommen organische und anorganische Basen in Betracht, z.B. tertiäre Amine wie Trialkylamine (Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin usw.), Pyridin und Pyridinbasen (4-Dimethylamino pyridin, 4-Pyrrolidylaminopyridin usw.), Alkoholate wie z.B. Kaliumtert.-Butylat, Oxide und Hydroxide, Carbonate und Hydrogencarbonate von Alkali- und Erdalkalimetallen sowie Alkaliacetate.

Für die Reaktion der Verfahrensstufe (b) kann sich die Verwendung eines Katalysators als günstig erweisen. Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise Kupfersalze, vorzugsweise Kupfer(I)-oder Kupfer(II)-chlorid oder Kupfer(I)-oder Kupfer(II)acetat.

In den Verfahrensstufen (a) bis (c) werden als Reaktionsmedien in Anpassung an die jeweiligen Reaktionsbedingungen geeignete reaktionsinerte Lösungs- und Verdünnungsmittel verwendet. Als Beispiele sind zu nennen: aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylole, Petrolether; halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, Methylenechlorid, Ethylenechlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachlorethylen; Ether und etherartige Verbindungen wie Dialkylether (Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether usw.), Anisol, Dioxan, Tetrahydrofuran; Nitrile wie Acetonitril, Propionitril; N,N-dialkylierte Amide wie Dimethylformamid; Dimethylsulfoxid; Ketone wie Aceton, Diethylketon, Methylketon und Gemische solcher Lösungsmittel untereinander.

Die Herstellung der Ausgangsstoffe kann wie folgt durchgeführt werden:

Die 2-Hydrazino-pyridine der Formel II werden durch Umsetzung entsprechend substituierter 2-Halopyridine mit Hydrazin oder Methylhydrazin hergestellt. Dabei finden bevorzugt 2-Chlor-oder 2-Brom-pyridine Anwendung. Die Reaktion wird üblicherweise in einem Methanol/Wasser-Gemisch vorgenommen, wobei sie durch eine Katalyse mit ein-oder zweiwertigen Schwermetall-Ionen wie Cu(I)-oder Cu(II)-Salzen günstig beeinflusst werden kann (Lit.: Eur. J. Med. Chem. 10 (1975) 252; ferner J. Org. Chem. 31, 260).

Verbindungen der Formel III werden erhalten aus 2,6-Dihydroxyisonicotinsäure durch Behandlung mit Phosphoroxahalogenid und gegebenenfalls durch Veresterung mit dem entsprechenden Alkohol. Die Umsetzung mit Phosphoroxahalogenid findet bei Temperaturen von 50° - 200°C und einem Druck von 1-100•10⁵ Pa gegebenenfalls in Gegenwart einer Base statt.

Die Isonicotinsäurehydrazide der Formel IV werden z.B. hergestellt durch Umsetzung von 2,6-Dihaloisonicotinsäurealkylestern mit Hydrazin oder Methylhydrazin bei Temperaturen von 0° - 100°C unter Normaldruck (sowie weitere Methoden vgl. US-PS 4,137,067; ferner Eur. J. Med. Chem. -Chimica Therap. 10 - (1975) 252).

Weitere Methoden zur Herstellung der Vorstufen-Produkte, darunter auch diejenigen der substituierten 2-Halopyridin-Derivate, sind dem Fachmann geläufig oder in der Fachliteratur beschrieben.

Pyridinylhydrazin-Derivate sind bereits als Wirkstoffe zur Anwendung auf verschiedenen Gebieten beschrieben worden. So z.B. als Fungizide und Bakterizide in der US-Patentschrift 3,962,260, ferner als Tuberculostatica in Acta Fac. Pharm. Brun. Bratislav. 4, 65-95 (1962) [Chem. Abstr. Vol. 57 (1962) 4769a] sowie als Mikrobizide in der US-Patentschrift 4,137,067.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I ein in der Praxis sehr günstiges Wirkungsspektrum zum Schutz von Pflanzen gegen Krankheiten entfalten, die sowohl von Fungi als auch von Bakterien und Viren hervorgerufen werden. Die den erfindungsgemässen Verbindungen zugrundeliegende Wirkungsweise ist vor allem auf eine allgemeine Erhöhung der Abwehrbereitschaft der behandelten Pflanzen gerichtet, wodurch eine generelle antimikrobielle Resistenz gegen ein breites Spektrum von schädlichen Mikroorganismen erzielt wird. Der grosse Vorteil der erfindungsgemässen Verbindungen besteht darin, dass bei ihrer Anwendung zur Behandlung von Pflanzen anstelle der direkten Einwirkung auf die pflanzenschädigenden Mikroorganismen eine Aktivierung und Stimulierung des pflanzeigenen biologischen Abwehrsystems vor dem Krankheitsbefall der Pflanzen eintritt, so dass eine Gesunderhaltung der behandelten Pflanzen aus eigener Kraft ohne weiteren direkten Einsatz mikrobizider Substanzen während der Vegetationsperiode gewährleistet werden kann. Für die Wirkstoffe der Formel I ist somit charakteristisch, dass sie keine direkte Wirkung auf die Mikroorganismen ausüben, sondern stattdessen eine immunisierende Wirkung auf gesunde Pflanzen gegen Pflanzenkrankheiten besitzen. Die daraus resultierende Immunisierung gegen Pflanzen-Krankheiten lässt sich zum Schutz von zahlreichen Kulturpflanzen einsetzen, so dass an Pflanzen oder Pflanzenteilen (Früchte, Blüten, Laubwerk, Stengel; Knollen, Wurzeln) von unterschiedlichen Nutzkulturen das Auftreten der Schadorganismen wirksam verhindert wird, wobei auch später zuwachsende Pflanzenteile von phytopathogenen Mikroorganismen verschont bleiben. Im Gegensatz dazu ist jedoch bei einer Reihe von Verbindungen der Formel I auch deren protektiver Einsatz gegen phytopathogene Mikroorganismen möglich. Die Wirkstoffe der Formel I entfalten ihre Aktivität sowohl über die Blattapplikation als auch systemisch. Sie können ferner als Beizmittel zur Behandlung von Saatgut (Früchte, Knollen, Körner) und Pflanzenstecklingen zum Schutz gegen Pilzinfektionen, so z.B. gegen Fusarium nivale, Helminthosporium gramineum, Ustilago nuda, sowie gegen im Erdboden auftretende phytopathogene Mikroorganismen eingesetzt werden.

Das Wirkungsspektrum der Verbindungen der Formel I erstreckt sich z.B. auf phytopathogene Pilze folgender Klassen: Fungi imperfecti (z.B. Botrytis, Pyricularia, Collectotrichum, Helminthosporium, Fusarium, Septoria, Cercospora und Alternaria); Basidiomyceten (z.B. die Gattungen Hemileia, Rhizocotonia, Puccinia); Ascomyceten (z.B. Venturia, Podosphaera, Erysiphe, Monilinia, Uncinula) und Phycomyceten (z.B. Phytophthora, Plasmopara). Darüber hinaus wirken die erfindungsgemässen Verbindungen gegen phytopathogene Bakterien und Viren (z.B. gegen Xanthomonas spp., Pseudomonas spp., Erwinia amylovora sowie gegen den Tabakmosaik-Virus).

Die Erfindung betrifft auch die Mittel, die als Wirkstoffkomponente Verbindungen der Formel I enthalten, insbesondere pflanzenschützende Mittel, sowie deren Verwendung auf dem Agrarsektor oder verwandten Gebieten.

Darüber hinaus schliesst die vorliegende Erfindung auch die Herstellung dieser Mittel ein, die gekennzeichnet ist durch das innige Vermischen der Aktivsubstanz mit einem oder mehreren hierin beschriebenen Substanzen bzw. Substanzgruppen. Eingeschlossen ist auch ein Verfahren zur Behandlung von Pflanzen, das sich durch Applikation der neuen Verbindungen der Formel I bzw. der diese enthaltenden neuen Mittel auszeichnet.

Als Zielkulturen für den hierin offenbarten pflanzenschützenden Einsatz gelten im Rahmen dieser

11



Reihe der Kephaline und Lecithine, die man beispielsweise aus Sojabohnen gewinnen kann.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach Art des zu formulierenden Wirkstoffes der Formel I nichtionogene, kation-und/oder anionaktive Tenside mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Unter Tensiden sind auch Tensidgemische zu verstehen.

5 Geeignete anionische Tenside können sowohl sog. wasserlösliche Seifen, als auch wasserlösliche synthetische oberflächenaktive Verbindungen sein. Als Seifen seien die Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierten Ammoniumsalze von höheren Fettsäuren (C_{10} - C_{22}), wie z.B. die Na- oder K-Salze oder Oel- oder Stearinsäure, oder von natürlichen Fettsäuregemischen, die z.B. aus Kokosnuss- oder Talgöl gewonnen werden können. Ferner sind auch die Fettsäure-Methyllaurinsalze zu erwähnen.

10 Häufiger werden jedoch sog. synthetische Tenside verwendet, insbesondere Alkansulfonate, Fettalkoholsulfate, sulfonierte Benzimidazol-derivate oder Alkylsulfonate.

Die Fettalkoholsulfonate oder -sulfate liegen in der Regel als Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierte Ammoniumsalze vor und weisen einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen auf, wobei Alkyl auch den Alkylteil von Acylresten einschließt, z.B. das Na- oder Ca-Salz der Ligninsulfonsäure, des Dodecyl-
 15 schwefelsäureesters oder eines aus natürlichen Fettsäuren hergestellten Fettalkoholsulfatgemisches. Hierher gehören auch die Salze der Schwefelsäureester und Sulfonsäuren von Fettalkohol-Ethylenoxyd-Addukten. Die sulfonierten Benzimidazol-derivate enthalten vorzugsweise 2-Sulfonsäuregruppen und einen Fettsäurerest mit 8-22 C-Atomen. Alkylarylsulfonate sind z.B. die Na-, Ca- oder Triethanolaminsalze der Dodecylbenzolsulfonsäure, der Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, oder eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-
 20 kondensationsproduktes.

Ferner kommen auch entsprechende Phosphate wie z.B. Salze des Phosphorsäureesters eines p-Nonylphenol-(4-14)-Ethylenoxyd-Adduktes in Frage.

Als nichtionische Tenside kommen in erster Linie Polyglykolether-derivate von aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren und Alkylphenolen in Frage, die 3
 25 bis 30 Glykolethergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im (aliphatischen) Kohlenwasserstoffrest und 6 bis 18 Kohlenstoffatome im Alkylrest der Alkylphenole enthalten können.

Weitere geeignete nichtionische Tenside sind die wasserlöslichen, 20 bis 250 Äthylenglykoläthergruppen und 10 bis 100 Propylenglykolethergruppen enthaltenden Polyethylenoxidaddukte an Polypropylenglykol, Äthylendiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der
 30 Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheiten 1 bis 5 Äthylenglykoleinheiten.

Als Beispiele nichtionischer Tenside seien Nonylphenolpolyethoxyethanole, Ricinusölpolyglykolether, Polypropylen-Polyethylenoxidaddukte, Tributylphenoxypolyethylenethanol, Polyethylenglykol und Octylphenoxypolyethoxyethanol erwähnt.

35 Ferner kommen auch Fettsäureester von Polyoxyethylensorbitan wie das Polyoxyethylensorbitan-trioleat in Betracht.

Bei den kationischen Tensiden handelt es sich vor allem um quartäre Ammoniumsalze, welche als N-Substituenten mindestens einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen enthalten und als weitere Substituenten niedrige, gegebenenfalls halogenierte Alkyl-, Benzyl- oder niedrige Hydroxyalkylreste aufweisen. Die Salze
 40 liegen vorzugsweise als Halogenide, Methylsulfate oder Ethylsulfate vor, z.B. das Stearyltrimethylammoniumchlorid oder das Benzyl-di(2-chlorethyl)ethylammoniumbromid.

Weitere in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside sind dem Fachmann bekannt oder können der einschlägigen Fachliteratur entnommen werden.

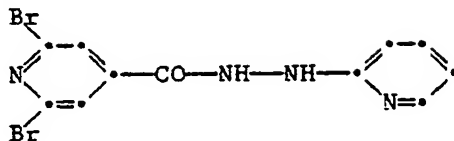
Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99%, insbesondere 0,1 bis 95 %, Wirkstoff der Formel I, 99,9 bis 1 %, insbesondere 99,8 bis 5 %, eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25 %, insbesondere 0,1 bis 25 %, eines Tensides.

Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel.

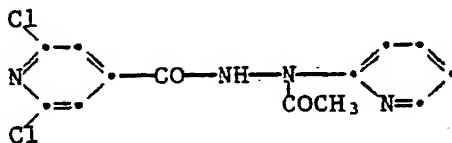
Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren, Entschäumer, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe zur Erzielung spezieller Effekte enthalten.

50 Agrochemische Mittel, die Verbindungen der Formel I als Aktivkomponente enthalten, stellen ebenfalls einen Bestandteil der vorliegenden Erfindung dar.

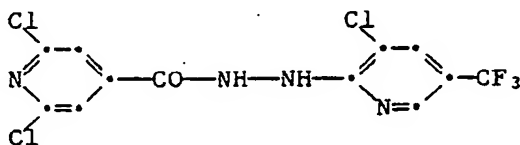
Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung, ohne dieselbe einzuschränken.

1. HerstellungsbeispieleBeispiel 1.1: Herstellung von1-(Pyridin-2'-yl)-2-(2,6-dibromisonicotinoyl)-hydrazin

6.2 g 2-Hydrazino-pyridin werden in 50 ml absolutem Pyridin gelöst und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 17,6 g 2,6-Dibromisonicotinsäurechlorid in 10 ml absolutem Acetonitril versetzt. Durch Kühlen wird die Reaktionstemperatur unter 35°C gehalten. Nach Abklingen der Reaktion wird aufgeheizt und während 7 Std. auf 65°C gehalten. Dann wird abgekühlt, auf ca. 100 ml Eiswasser gegossen und der entstehende Niederschlag abfiltriert und mit Wasser und Hexan/Diethylether (8:2) nachgewaschen. Nach Trocknen unter Vakuum erhält man 17,4 g weisse Kristalle mit einem Smp. von 187-190°C.

Beispiel 1.2: Herstellung von1-(Acetyl-1-pyridin-2'-yl)-2-(2,6-dichlorisonicotinoyl)-hydrazin

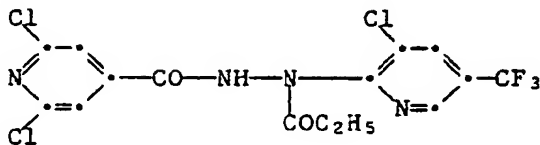
4.2 g der Verbindung von Beispiel 1.1 werden in Portionen in 20 ml Acetanhydrid eingetragen und anschliessend die erhaltene gelbe Suspension während 2 Std. auf 85°C erwärmt, wobei Lösung eintritt. Ueberschüssiges Acetanhydrid wird unter Vakuum schnell abdestilliert und der Rückstand durch Zugabe von wenig Diethylether/Petrolether zur Kristallisation gebracht. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Petrolether gewaschen. Es resultieren 4,2 g der Titelverbindung mit einem Smp. von 128-130°C.

Beispiel 1.3: Herstellung von1-(3-Chlor-5-trifluoromethylpyridin-2'-yl)-2-(2,6-dichlorisonicotinoyl)-hydrazin

50.2 g 2,6-Dichlorisonicotinsäurehydrazid werden in 250 ml Tetrahydrofuran aufgeschlämmt und mit 14 g fein pulverisiertem Kaliumhydroxid versetzt. Bei 0-5°C werden 0,8 g Kupfer-II-acetat zugegeben und innerhalb einer 3/4 Std. eine Lösung von 57,5 g 2,3-Dichlor-5-trifluormethylpyridin in 150 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Danach wird das Kühlbad entfernt und das Reaktionsgemisch über Nacht am Rückfluss gekocht. Anschliessend werden nochmals 0,8 g Kupfer-II-acetat und 6 g 2,3-Dichlor-5-trifluormethylpyridin zugegeben und weitere 24 Std. am Rückfluss gekocht. Dann wird das Reaktionsgemisch unter Vakuum auf die Hälfte des Volumens eingedampft und auf Eiswasser gegossen. Nach Extraktion mit Dichlormethan und Waschen mit Wasser wird erneut eingedampft und über eine Kieselgelsäule (Essigsäureethylester-Diethyle-

ther 1:1) gereinigt. Man erhält die Titelverbindung in Form beiger Kristalle mit einem Smp. von 154-155°C.

Beispiel 1.4: Herstellung von

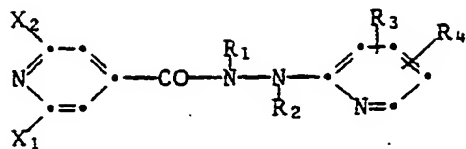


1-Propionyl-1-(3-chlor-5-trifluoromethylpyridin-2'-yl)-2-(2,6-dichlorisonicotinoyl)-hydrazin

5.8 g 2-(2,6-Dichlorisonicotinoyl)-1-(3-chlor-5-trifluormethylpyridin-2'-yl)-hydrazin in 45 ml Tetrahydrofuran werden 16,5 ml 1N Natronlauge gegeben und unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 1,5 ml Propionsäurechlorid in 4,5 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Ueber Nacht wird bei Raumtemperatur gerührt, anschliessend nochmals je 25 % der oben angegebenen Mengen an 1N Natronlauge und Propionsäurechlorid zugegeben. Nach total 48 Std. Reaktionszeit wird mit Wasser verdünnt, mit Essigsäureethylester extrahiert, die Extrakte mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der kristalline Rückstand (6 g \approx 90 % der Theorie) wird mit wenig Diethylether angeschlämmt und abfiltriert. Das reine Produkt hat einen Smp. von 168°-170°C.

Gemäss den beschriebenen Herstellungsweisen werden die nachfolgend aufgeführten Verbindungen erhalten:

Tabelle 1: Verbindungen der Formel



Verb. Nr.	X ₁	X ₂	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	physik. Daten
1.1	Cl	Cl	H	COCH ₃	H	H	Fp. 128°-130°C
1.2	Cl	Cl	CH ₃	COCH ₃	H	H	
1.3	Cl	Cl	H	COCH ₂ CH ₃	H	H	Fp. 137-139°C
1.4	Cl	Cl	H	COCH ₃	3-Cl	5-CF ₃	Fp. 177-179°C
1.5	Cl	Cl	H	COCH ₂ OCH ₃	H	H	Fp. 48-51°C
1.6	Cl	Cl	H	COC(CH ₃) ₃	H	H	Fp. 182-185°C
1.7	Cl	Cl	H	COCH ₂ -C ₆ H ₅	H	H	Fp. 189-190°C
1.8	Cl	Cl	H		H	H	Fp. 164-166°C
1.9	Cl	Cl	H	CO-CH ₂ -	H	H	Fp. 170-172°C
1.10	Cl	Cl	H		H	H	Fp. 163-165°C
1.11	Br	Br	H	COCH ₃	H	H	Fp. 157-160°C
1.12	Cl	Cl	H	CO-CH ₂ -	3-Cl	5-CF ₃	Fp. 174-177°C
1.13	Cl	Cl	H	COCH=CH-CH ₃	3-Cl	5-CF ₃	Fp. 173-176°C
1.14	Cl	Cl	H	CO-C ₆ H ₁₃ -n	H	H	Fp. 105-107°C
1.15	Cl	Cl	H	COCH ₂ CH ₃	3-Cl	5-CF ₃	n _D ⁵⁰ = 1.5330

Tabelle 1: (Fortsetzung)

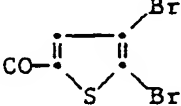
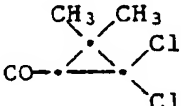
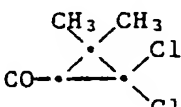
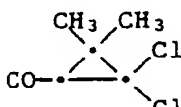
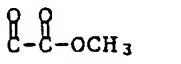
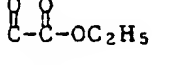
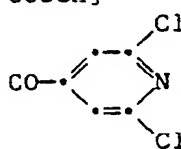
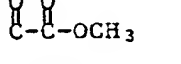
Verb. Nr.	X ₁	X ₂	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	physik. Daten
1.16	Cl	Cl	H		H	H	Fp. 204-207°C
1.17	Cl	Cl	H		H	H	
1.18	Br	Br	H		3-Cl	5-CF ₃	
1.19	Cl	Cl	H	COCH ₃	4-CF ₃	6-Cl	
1.20	Cl	Cl	H	COCH ₃	4-CCl ₃	6-Cl	
1.21	Cl	Cl	H	COCH ₃	4-CCl ₃	6-OCH ₃	
1.22	Cl	Cl	H	COC ₂ H ₅	4-COOCH ₃	6-Cl	
1.23	Cl	Cl	H	COCH ₂ OCH ₃	4-COOCH ₃	6-Br	
1.24	J	J	H		H	H	
1.25	Cl	Cl	H	COOCH ₃	H	H	
1.26	F	F	H	COOC ₂ H ₅	3-Cl	5-CF ₃	
1.27	F	F	H	COO-C ₆ H ₅	H	H	
1.28	Br	Br	H		H	H	
1.29	Cl	Cl	H		3-Cl	5-CF ₃	
1.30	Cl	Cl	H	COSCH ₃	H	H	204-208°C
1.31	Cl	Cl	CH ₃	COOCH ₃	H	H	
1.32	Cl	Cl	H		H	H	
1.33	Cl	Cl	CH ₃		H	H	
1.34	Cl	Cl	H	COCH ₃	3-Cl	5-Cl	
1.35	Br	Br	H	COCH ₃	3-Cl	5-Cl	
1.36	F	F	H	COCH ₃	3-Cl	5-Cl	

Tabelle 1: (Fortsetzung)

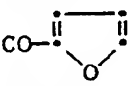


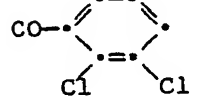
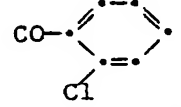
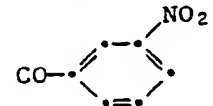
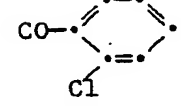
Verb. Nr.	X ₁	X ₂	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	physik. Daten
1.37	Cl	Cl	H	COCH ₃	5-CH ₃	H	Fp. 112-115°C
1.38	Br	Br	H	COC ₂ H ₅	5-CH ₃	H	
1.39	Cl	Cl	CH ₃	COCH ₃	3-Cl	5-CH ₃	
1.40	Cl	Cl	H	COCH ₃	3-Cl	5-CH ₃	
1.41	Cl	Cl	H	COCH ₃	3-CF ₃	6-Cl	
1.42	Cl	Cl	H	COCH=CHCH ₃	H	H	
1.43	Cl	Cl	CH ₃	COCH ₃	H	H	
1.44	Cl	Cl	CH ₃	COCH ₃	3-Cl	5-CF ₃	
1.45	Br	Br	CH ₃		H	H	
1.46	J	J	CH ₃	COC ₂ H ₅	H	H	
1.47	Cl	Cl	H	COCH ₂ Cl	3-Cl	5-CF ₃	
1.48	Cl	Cl	H	COCCl ₃	H	H	
1.49	Cl	Cl	H	COCHCl ₂	H	H	
1.50	Cl	Cl	H	COCH ₂ SCH ₃	H	H	
1.51	Cl	Cl	H	CO(CH ₂) ₂ SCH ₃	3-Cl	5-CF ₃	
1.52	Br	Br	H		H	H	
1.53	J	J	H		3-Cl	5-CF ₃	
1.54	Cl	Cl	H		H	H	
1.55	Cl	Cl	H		6-Cl	H	
1.56	J	J	H		H	H	
1.57	F	F	H		H	H	

Tabelle 1: (Fortsetzung)

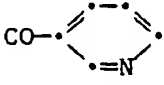
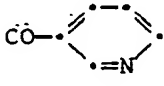
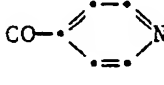
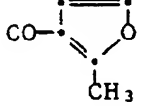
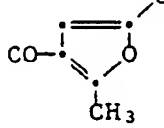
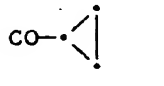
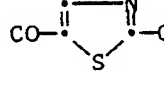
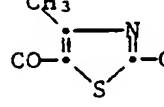
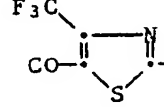
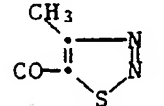
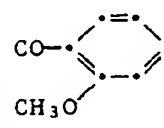
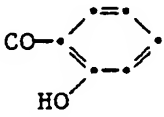
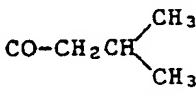
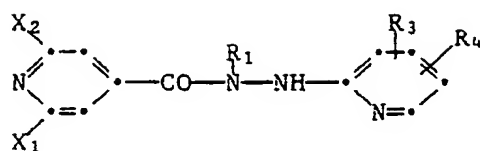
Verb. Nr.	X ₁	X ₂	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	physik. Daten
1.58	Cl	Cl	H		H	H	
1.59	Cl	Cl	H		3-Cl	5-CF ₃	
1.60	Cl	Cl	CH ₃		3-Cl	H	
1.61	Cl	Cl	H		H	H	
1.62	Cl	Cl	H		H	H	
1.63	Cl	Cl	H		3-Cl	5-CF ₃	
1.64	Cl	Cl	H		H	H	
1.65	Cl	Cl	CH ₃		H	H	
1.66	Cl	Cl	H		H	H	
1.67	Cl	Cl	H		H	H	
1.68	Cl	Cl	H		H	H	

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Verb. Nr.	X ₁	X ₂	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	physik. Daten
1.69	Cl	Cl	H		H	H	
1.70	Cl	Cl	H		H	H	Fp. 123-126°C
1.71	Cl	Cl	H	CO-CH ₂ OCH ₃	3-Cl	5-CF ₃	Fp. 139-142°C
1.72	Cl	Cl	H	CO(CH ₂) ₂ CH ₃	H	H	Fp. 148-150°C
1.73	Cl	Cl	*	CO(CH ₂) ₅ CH ₃	H	H	Fp. 90-92°C
1.74	Cl	Cl	**	COCH ₃	H	H	Fp. 116-117°C
1.75	Cl	Cl	H	COCH ₃	5-NO ₂	H	
1.76	Cl	Cl	H	COC ₂ H ₅	5-NO ₂	H	
1.77	Br	Br	H	COC ₂ H ₅	5-NO ₂	H	

* CO(CH₂)₅CH₃** COCH₃

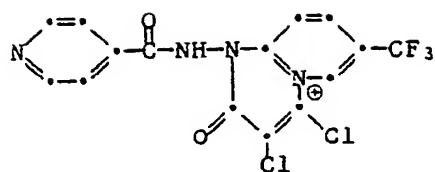
Tabelle 2: Verbindungen der Formel



Verb. Nr.	X ₁	X ₂	R ₁	R ₃	R ₄	physik. Daten
2.1	Cl	Cl	H	H	H	Fp. 196-199°C
2.2	Cl	Cl	H	3-Cl	5-CF ₃	Fp. 154-155°C
2.3	Br	Br	H	H	H	Fp. 187-190°C
2.4	Br	Br	H	3-Cl	5-CF ₃	
2.5	Cl	Cl	H	3-Cl	5-CH ₃	
2.6	Cl	Cl	H	4-CCl ₃	6-Cl	
2.7	Cl	Cl	H	4-CCl ₃	6-OCH ₃	
2.8	Cl	Cl	H	4-COOCH ₃	6-Cl	
2.9	J	J	H	H	H	
2.10	J	J	H	3-Cl	5-CF ₃	
2.11	F	F	H	H	H	
2.12	F	F	H	3-Cl	5-CF ₃	
2.13	Cl	Cl	H	3-CF ₃	6-Cl	
2.14	Cl	Cl	H	5-CH ₃	H	
2.15	Br	Br	H	5-CH ₃	H	
2.16	Cl	Cl	H	3-Cl	5-Cl	
2.17	Cl	Cl	CH ₃	H	H	
2.18	Cl	Cl	CH ₃	3-Cl	5-CF ₃	
2.19	Cl	Cl	CH ₃	4-COOCH ₃	6-Cl	
2.20	Cl	Cl	CH ₃	5-CH ₃	H	
2.21	Br	Br	CH ₃	H	H	
2.22	Br	Br	CH ₃	3-Cl	5-CF ₃	
2.23	F	F	CH ₃	H	H	
2.24	J	J	CH ₃	H	H	

Bei den beschriebenen Herstellungsverfahren können bei Verwendung von Acylhalogeniden, die zusätzlich über aktive Halogenatome verfügen, unter Salzbildung Zyklisierungen im Molekül der Endprodukte stattfinden.

Ein Beispiel dieser Art ist:

Cl[⊖]

Fp. > 200°C

2. Formulierungsbeispiele für flüssige Wirkstoffe der Formel I

(% = Gewichtsprozent)

2.1 Emulsions-Konzentrate

	a)	b)	c)
Wirkstoff aus den Tabellen 1 und 2	25 %	40 %	50 %
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	5 %	8 %	6 %
Ricinusöl-polyethylenglykoether (36 Mol Ethylenoxid)	5 %	-	-
Tributylphenoyl-polyethylenglykol- ether (30 Mol Ethylenoxid)	-	12 %	4 %
Cyclohexanon	-	15 %	20 %
Xylolgemisch	65 %	25 %	20 %

Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

2.2 Lösungen

	a)	b)	c)	d)
Wirkstoff aus den Tabellen 1 und 2	80 %	10 %	5 %	95 %
Ethylenglykol-monomethyl-ether	20 %	-	-	-
Polyethylenglykol MG 400	-	70 %	-	-
N-Methyl-2-pyrrolidon	-	20 %	-	-
Epoxydiertes Kokosnussöl	-	-	1 %	5 %
Benzin (Siedegrenzen 160-190°C)	-	-	94 %	-

(MG = Molekulargewicht)

Die Lösungen sind zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet.

2.3 Granulate

	a)	b)
Wirkstoff aus den Tabellen 1 und 2	5 %	10 %
Kaolin	94 %	-
Hochdisperse Kieselsäure	1 %	-
Attapulgit	-	90 %

Der Wirkstoff wird in Methylenchlorid gelöst, auf den Träger aufgesprüht und das Lösungsmittel an-

schliessend im Vakuum abgedampft.

	<u>2.4 Stäubemittel</u>	a)	b)
5	Wirkstoff aus den Tabellen 1 und 2	2 %	5 %
	Hochdisperse Kieselsäure	1 %	5 %
	Talkum	97 %	-
10	Kaolin	-	90 %

Durch inniges Vermischen der Trägerstoffe mit dem Wirkstoff erhält man gebrauchsfertige Stäubemittel.

15 Formulierungsbeispiele für feste Wirkstoffe der Formel I (% = Gewichts-
prozent)

	<u>2.5 Spritzpulver</u>	a)	b)	c)
20	Wirkstoff aus den Tabellen 1 und 2	25 %	50 %	75 %
	Na-Ligninsulfonat	5 %	5 %	
	Na-Laurylsulfat	3 %	-	5 %
25	Na-Diisobutylnaphthalinsulfonat	-	6 %	10 %
	Octylphenolpolyethylenglykolether (7-8 Mol Ethylenoxid)	-	2 %	-
	Hochdisperse Kieselsäure	5 %	10 %	10 %
30	Kaolin	62 %	27 %	-

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt und in einer geeigneten Mühle homogen vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

	<u>2.6 Emulsions-Konzentrat</u>	
40	Wirkstoff aus den Tabellen 1 und 2	10 %
	Octylphenolpolyethylenglykolether (4-5 Mol Ethylenoxid)	3 %
	Ca-Dodecylbenzolsulfonat	3 %
	Ricinusölpolyglykolether (35 Mol Ethylenoxid)	4 %
	Cyclohexanon	30 %
45	Xyloigemisch	50 %

Aus diesem Konzentrat können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

50	<u>2.7 Stäubemittel</u>	a)	b)
	Wirkstoff aus den Tabellen 1 und 2	5 %	8 %
	Talkum	95 %	-
55	Kaolin	-	92 %

Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem der Wirkstoff mit den Träger vermischt und auf

einer geeigneten Mühle vermahlen wird.

5 2.8 Extruder Granulat

Wirkstoff aus den Tabellen 1 und 2 10 %
Na-Ligninsulfonat 2 %
Carboxymethylcellulose 1 %
Kaolin 87 %

10

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert und anschliessend im Luftstrom getrocknet.

15

2.9 Umhüllungs-Granulat

Wirkstoff aus den Tabellen 1 und 2 3 %
Polyethylenglykol (MG 200) 3 %
Kaolin 94 %

20 (MG = Molekulargewicht)

Der fein gemahlene Wirkstoff wird in einem Mischer auf das mit Polyethylenglykol angefeuchtete Kaolin gleichmässig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

25

2.10 Suspensions-Konzentrat

Wirkstoff aus den Tabellen 1 und 2 40 %
Ethylenglykol 10 %
30 Nonylphenolpolyethylenglykolether (15 Mol Ethylenoxid) 6 %
N-Ligninsulfonat 10 %
Carboxymethylcellulose 1 %
37%ige wässrige Formaldehyd-Lösung 0,2 %
Silikonöl in Form einer 75%igen wässrigen Emulsion 0,8 %
35 Wasser 32 %

Der fein gemahlene Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können.

40

3. Biologische Beispiele

45 Beispiel 3.1: Wirkung gegen Colletotrichum lagenarium auf Cucumis sativus L.

a) Residual protektive Wirkung

50

Gurkenpflanzen werden nach 2-wöchiger Anzucht mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe besprüht (Konzentration: 200 ppm).

Nach 48 Stunden werden die Pflanzen mit einer Sporensuspension ($1.5 \cdot 10^5$ Sporen/ml) des Pilzes infiziert und für 36 Stunden bei hoher Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 23°C inkubiert. Die

55

Inkubation wird dann bei normaler Luftfeuchtigkeit und bei 22°C bis 23°C weitergeführt.

Die Beurteilung der Schutzwirkung erfolgt aufgrund des Pilzbefalls 7-8 Tage nach der Infektion.

b) Systemische Wirkung

Gurkenpflanzen werden nach 2-wöchiger Anzucht mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe durch Bodenapplikation behandelt (Konzentration: 60 oder 20 ppm bezogen auf das Bodenvolumen).

Nach 48 Stunden werden die Pflanzen mit einer Sporensuspension ($1.5 \cdot 10^5$ Sporen/ml) des Pilzes infiziert und für 36 Stunden bei hoher Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 23°C inkubiert. Die Inkubation wird dann bei normaler Luftfeuchtigkeit und bei 22°C weitergeführt.

Die Beurteilung der Schutzwirkung erfolgt aufgrund des Pilzbefalls 7-8 Tage nach der Infektion.

Verbindungen aus den Tabellen 1 und 2 zeigten in den Tests (a) und (b) gute Wirkung. So reduzierten z.B. die Verbindungen 1.1, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.10, 1.11, 1.13, 1.33, 1.72, 1.73, 1.74, 1.75, 2.1, 2.2 und 2.3 den Pilzbefall auf 0 bis 20 %. Unbehandelte aber infizierte Kontrollpflanzen wiesen dagegen einen Colletotrichum-Befall von 100 % auf.

Beispiel 3.2: Wirkung gegen Puccinia graminis auf Weizena) Residual-protektive Wirkung

Weizenpflanzen werden 6 Tage nach der Aussaat mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,02 % Aktivsubstanz) besprüht. Nach 24 Stunden werden die behandelten Pflanzen mit einer Uredosporensuspension des Pilzes infiziert. Nach einer Inkubation während 48 Stunden bei 95-100 % relativer Luftfeuchtigkeit und ca. 20°C werden die infizierten Pflanzen in einem Gewächshaus bei ca. 22°C aufgestellt. Die Beurteilung der Rostpustelnentwicklung erfolgt 12 Tage nach der Infektion.

b) Systemische Wirkung

Zu Weizenpflanzen wird 5 Tage nach Aussaat eine aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellte Spritzbrühe gegossen (0,006 % Aktivsubstanz bezogen auf das Bodenvolumen). Nach 48 Stunden werden die behandelten Pflanzen mit einer Uredosporensuspension des Pilzes infiziert. Nach einer Inkubation während 48 Stunden bei 95-100 % relativer Luftfeuchtigkeit und ca. 20°C werden die infizierten Pflanzen in einem Gewächshaus bei ca. 22°C aufgestellt. Die Beurteilung der Rostpustelnentwicklung erfolgt 12 Tage nach der Infektion.

Verbindungen aus den Tabellen 1 und 2 zeigten gegen Puccinia-Pilze eine gute Wirkung. So reduzierten z.B. im Test (a) die Verbindungen 1.1, 1.5, 1.7, 1.16, 1.33, 1.43, 1.74, 1.75, 2.1, 2.2 und 2.3 und im Test (b) die Verbindungen 1.1, 1.3, 1.72 und 1.73 den Pilzbefall auf 0 bis 20 %. Unbehandelte aber infizierte Kontrollpflanzen wiesen dagegen einen Puccinia-Befall von 100 % auf.

Beispiel 3.3: Wirkung gegen Phytophthora infestans auf Tomatenpflanzena) Residual-protektive Wirkung

Tomatenpflanzen werden nach 3-wöchiger Anzucht mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,02 % Aktivsubstanz) besprüht. Nach 24 Stunden werden die behandelten Pflanzen mit einer Sporangiensuspension des Pilzes infiziert. Die Beurteilung des Pilzbefalls erfolgte nach einer Inkubation der infizierten Pflanzen während 5 Tagen bei 90-100 % relativer Luftfeuchtigkeit und 20°C.

b) Systemische Wirkung

Zu Tomatenpflanzen wird nach 3-wöchiger Anzucht eine aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellte Spritzbrühe gegossen (0.006 % Aktivsubstanz bezogen auf das Ervolumen). Es wird dabei darauf geachtet, dass die Spritzbrühe nicht mit den oberirdischen Pflanzenteilen in Berührung kommt. Nach 48 Stunden werden die behandelten Pflanzen mit einer Sporangiensuspension des Pilzes infiziert. Die Beurteilung des Pilzbefalls erfolgt nach einer Inkubation der infizierten Pflanzen während 5 Tagen bei 90-100 % relativer Luftfeuchtigkeit und 20°C.

Verbindungen aus den Tabellen 1 und 2 zeigten gegen den Phytophthora-Pilz eine gute systemische Wirkung. So reduzierten z.B. im Test (a) die Verbindungen 1.1, 1.72 und 1.73 und im Test (b) die Verbindungen 1.1, 1.33, 1.71, 1.73 und 2.2 den Pilzbefall auf 0 bis 20 %. Unbehandelte aber infizierte Kontrollpflanzen wiesen dagegen einen 100 %igen Phytophthora-Befall auf.

Beispiel 3.4: Wirkung gegen Cercospora arachidicola auf Erdnusspflanzen Residual-protective Wirkung

10-15 cm hohe Erdnusspflanzen werden mit einer aus Spritzpulver der Wirksubstanz hergestellten Spritzbrühe (0.006 % Aktivsubstanz) besprüht und 48 Stunden später mit einer Konidiensuspension des Pilzes infiziert. Die infizierten Pflanzen werden während 72 Stunden bei ca. 21°C und hoher Luftfeuchtigkeit inkubiert und anschliessend bis zum Auftreten der typischen Blattflecken in einem Gewächshaus aufgestellt.

Die Beurteilung der fungiziden Wirkung erfolgt 12 Tage nach der Infektion basierend auf Anzahl und Grösse der auftretenden Flecken.

Im Vergleich zu unbehandelten, aber infizierten Kontrollpflanzen (Anzahl und Grösse der Flecken = 100 %), zeigten Erdnusspflanzen, die mit Wirkstoffen aus den Tabellen 1 und 2 behandelt wurden, einen stark reduzierten Cercospora-Befall.

Beispiel 3.5: Wirkung gegen Plasmopara viticola auf Reben

a) Residual-protective Wirkung

Im 4-5 Blattstadium werden Rebensämlinge mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0.02 % Aktivsubstanz) besprüht. Nach 24 Stunden werden die behandelten Pflanzen mit einer Sporangiensuspension des Pilzes infiziert. Nach einer Inkubation während 6 Tagen bei 95-100 % relativer Luftfeuchtigkeit und 20°C wird der Pilzbefall beurteilt.

b) Residual-kurative Wirkung

Im 4-5 Blattstadium werden Rebensämlinge mit einer Sporangiensuspension des Pilzes infiziert. Nach einer Inkubation während 24 Stunden in einer Feuchtkammer bei 95-100 % relativer Luftfeuchtigkeit und 20°C werden die infizierten Pflanzen getrocknet und mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0.06 % Aktivsubstanz) besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die behandelten Pflanzen wieder in die Feuchtkammer gebracht. Die Beurteilung des Pilzbefalls erfolgt 6 Tage nach der Infektion.

Verbindungen aus den Tabellen 1 und 2 zeigten gegen Plasmopara viticola eine gute fungizide Wirkung. Unbehandelte aber infizierte Kontrollpflanzen wiesen dagegen einen 100%igen Plasmopara-Befall auf.

Beispiel 3.6: Wirkung gegen Piricularia oryzae auf Reispflanzen

Residual-protektive Wirkung

- a) Reispflanzen werden nach 2-wöchiger Anzucht mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,02 % Aktivsubstanz) besprüht. Nach 48 Stunden werden die behandelten Pflanzen mit einer Konidiensuspension des Pilzes infiziert. Nach 5 Tagen Inkubation bei 95-100 % relativer Luftfeuchtigkeit und 24°C wird der Pilzbefall beurteilt.

b) Systemische Wirkung:

- Zu 2-wöchigen Reispflanzen wird eine aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellte Spritzbrühe gegossen (0,006 % Aktivsubstanz bezogen auf das Erdvolumen). Darauf werden die Töpfe mit Wasser soweit gefüllt, dass die untersten Stengelteile der Reispflanzen im Wasser stehen. Nach 96 Stunden werden die behandelten Reispflanzen mit einer Konidiensuspension des Pilzes infiziert. Nach einer Inkubation der infizierten Pflanzen während 5 Tagen bei 95 - 100 % relativer Luftfeuchtigkeit und ca. 24°C wird der Pilzbefall beurteilt.

- Reispflanzen, die mit einer Spritzbrühe behandelt wurden, die als Aktivsubstanz eine Verbindung aus den Tabellen 1 und 2 enthielt, zeigten im Vergleich zu unbehandelten Kontrollpflanzen (100 % Befall) nur geringen Pilzbefall. So reduzierten z.B. im Test (a) die Verbindungen 1.7, 1.71, 1.72, 1.73 und 2.3 und im Test (b) die Verbindungen 1.12, 1.16, 1.43, 1.71, 1.72, 1.73, 1.74 und 2.3 den Pilzbefall auf 5 bis 20 %.

Beispiel 3.7: Immunisierende Wirkung gegen Colletotrichum lagenarium auf Cucumis sativus L.

- Gurkenpflanzen werden nach 2-wöchiger Anzucht mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe besprüht (Konzentration: 200 ppm). Nach 3 Wochen werden die Pflanzen mit einer Sporensuspension $1.5 \cdot 10^5$ Sporen/ml des Pilzes infiziert und für 36 Stunden bei hoher Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 23°C inkubiert. Die Inkubation wird dann bei normaler Luftfeuchtigkeit und bei 22° bis 23°C weitergeführt.

- Die Beurteilung der Schutzwirkung erfolgt aufgrund des Pilzbefalls 7-8 Tage nach der Infektion. Unbehandelte aber infizierte Kontrollpflanzen wiesen in dem Test einen Pilzbefall von 100 % auf. Verbindungen aus den Tabellen 1 und 2 bewirkten eine gute Immunisierung gegen Colletotrichum.

Beispiel 3.8: Immunisierende Wirkung gegen den Tabakmosaik-Virus auf Tabak

- 8 Wochen alte Tabakpflanzen werden mit einer formulierten Lösung des Wirkstoffes besprüht (Konzentration: 200 ppm) oder injiziert (Konzentration: 200 ppm). Nach 4 Tagen werden die Pflanzen mit einer Suspension des Tabakmosaik-Virus (0.5 µg/ml + Carborundum) mechanisch inokuliert und bei einer Temperatur von 20° - 22°C inkubiert.

- Die Beurteilung der Schutzwirkung erfolgt aufgrund der Anzahl und Grösse der Lokalläsionen 7 Tage nach der Inokulation.

- Verbindungen aus den Tabellen 1 und 2 bewirkten eine gute Immunisierung gegen den Tabakmosaik-Virus, wobei z.B. die Verbindungen 1.1 und 1.3 herausragten. Infizierte aber unbehandelte Kontrollpflanzen wiesen dagegen Läsionen von 100 % auf.

Beispiel 3.9: Wirkung gegen Pseudomonas lachrymans auf Cucumis sativus L.

a) Residual-protektive Wirkung

Gurkenpflanzen werden nach 2-wöchiger Anzucht mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe besprüht (Konzentration: 20 ppm).

Nach 1 Woche werden die Pflanzen mit einer Bakteriensuspension (10^8 Bakterien/ml) infiziert und für 7 Tage bei hoher Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 23°C inkubiert.

Die Beurteilung der Schutzwirkung erfolgt aufgrund des Bakterienbefalls 7-8 Tage nach der Infektion.

b) Systemische Wirkung

Gurkenpflanzen werden nach 2-wöchiger Anzucht mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe durch Bodenapplikation behandelt (Konzentrationen: 60, 20, 6, 2 ppm bezogen auf das Bodenvolumen).

Nach 1 Woche werden die Pflanzen mit einer Bakteriensuspension (10^8 Bakterien/ml) infiziert und für 7 Tage bei hoher Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 23°C inkubiert.

Die Beurteilung der Schutzwirkung erfolgt aufgrund des Bakterienbefalls 7 - 8 Tage nach der Infektion.

Verbindungen aus den Tabellen 1 und 2 zeigten eine gute Schutzwirkung gegen Pseudomonasbefall. So reduzierte z.B. in den Tests (a) und (b) die Verbindung 1.1 den Bakterienbefall auf 0 bis 10 %. Unbehandelte aber infizierte Kontrollpflanzen wiesen dagegen einen 100 %igen Pseudomonas-Befall auf.

Beispiel 3.10: Wirkung gegen Xanthomonas oryzae auf Reis (Oryza sativa)

a) Residual-protektive Wirkung

Reispflanzen der Sorte "Calora" oder "S6" werden nach 3-wöchiger Anzucht im Gewächshaus mit der Prüfschubstanz in Form einer Spritzbrühe (0,02 % Aktivsubstanz) besprüht. Nach eintägigem Antrocknen dieses Spritzbelags werden die Pflanzen in einem Klimaraum bei 24°C und 75-85 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt und infiziert. Die Infektion erfolgt, indem die Blattspitzen mit einer Schere, die zuvor in eine Suspension von Xanthomonas oryzae eingetaucht worden war, abgeschnitten werden. Nach 10-tägiger Inkubation werden die angeschnittenen Blätter bei Befall welk, rollen sich ein und werden nekrotisch. Das Ausmass dieser Krankheitssymptome dient zur Beurteilung der residual Wirksamkeit der Prüfschubstanz.

b) Systemische Wirkung

Reispflanzen der Sorte "Calora" oder "S6" werden nach 3-wöchiger Anzucht im Gewächshaus mit einer Suspension der Prüfschubstanz begossen (0,006 % Aktivsubstanz bezogen auf das Erdvolumen). Drei Tage nach dieser Behandlung werden die Pflanzen in einem Klimaraum bei 24°C und 75-85 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt und infiziert. Die Infektion erfolgt, indem die Blattspitzen mit einer Schere, die zuvor in eine Suspension von Xanthomonas oryzae eingetaucht worden war, abgeschnitten werden. Nach 10-tägiger Inkubation werden die angeschnittenen Blätter bei Befall welk, rollen sich ein und werden nekrotisch. Das Ausmass dieser Krankheitssymptome dient zur Beurteilung der systemischen Wirksamkeit der Prüfschubstanz.

Verbindungen aus den Tabellen 1 und 2 zeigten eine gute Wirkung gegen Xanthomonas oryzae. So reduzierten z.B. im Test (a) die Verbindungen 1.6, 1.33, 2.1 und 2.2 und im Test (b) 1.1, 1.3, 1.4, 1.8, 1.10, 1.11, 1.33, 1.71, 1.73, 1.75, 2.1, 2.2 und 2.3 den Pilzbefall auf 0 bis 20 %. Unbehandelte jedoch infizierte Kontrollpflanzen wiesen dagegen einen Krankheitsbefall von 100 % auf.

Beispiel 3.11: Wirkung gegen Xanthomonas vesicatoria auf Paprika (Capsicum annuum)

a) Residual-protektive Wirkung

Paprikapflanzen der Sorte "California Wonder" werden nach 3-wöchiger Anzucht im Gewächshaus mit der Prüfschubstanz in Form einer Spritzbrühe (0,02 % Aktivsubstanz) besprüht. Nach eintägigem Antrocknen dieses Spritzbelages werden die Pflanzen in einem Klimaraum bei 26°C und 95-100 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt und durch Besprühen der Blattunterseiten mit einer standardisierten Suspension von *Xanthomonas vesicatoria* infiziert. Nach 6-tägiger Inkubation bilden sich bei Befall auf den Blättern runde, anfangs wässrige, später nekrotische, aufgehellte Flecken. Das Ausmass dieser Flecken dient zur Beurteilung der residualen Wirksamkeit der Prüfschubstanz.

b) Systemische Wirkung

Paprikapflanzen der Sorte "California Wonder" werden nach 3-wöchiger Anzucht im Gewächshaus mit einer Suspension der Prüfschubstanz begossen (0,006 % Aktivsubstanz bezogen auf das Erdvolumen). Drei Tage nach dieser Behandlung werden die Pflanzen in einem Klimaraum bei 26°C und 95-100 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt und durch Besprühen der Blattunterseiten mit einer standardisierten Suspension von *Xanthomonas vesicatoria* infiziert. Nach 6-tägiger Inkubation bilden sich bei Befall auf den Blättern runde, anfangs wässrige, später nekrotische, aufgehellte Flecken. Das Ausmass dieser Flecken dient zur Beurteilung der systemischen Wirksamkeit der Prüfschubstanz.

Verbindungen aus den Tabellen 1 und 2 zeigten eine gute Wirkung gegen *Xanthomonas vesicatoria*. So reduzierten z.B. im Test (a) die Verbindungen 1.1, 1.3, 1.33, 2.1 und 2.2 und im Test (b) 1.1, 1.3, 1.4, 1.8, 1.10, 1.11, 1.33, 1.71, 1.73, 2.1 und 2.2 den Bakterienbefall auf 0 bis einen Krankheitsbefall von 100 % auf.

Beispiel 3.12: Beizwirkung gegen Fusarium nivale an Roggen

Natürlich mit *Fusarium nivale* infizierter Roggen der Sorte Tetrahell wird auf einer Mischrolle mit der Prüfschubstanz gebeizt, wobei folgende Konzentrationen zur Anwendung gelangen: 600, 200 oder 60 ppm AS (bezogen auf das Gewicht des Saatgutes).

Der infizierte und behandelte Roggen wird im Oktober im Freiland mittels einer Sämaschine auf Parzellen von 3 m Länge und 6 Saatzeihen ausgesät, mit 3 Wiederholungen pro Versuchsprödukt.

Bis zur Befallsauswertung wird die Versuchspflanzung unter normalen Feldbedingungen kultiviert (vorzugsweise in einer Region mit geschlossener Schneedecke während der Wintermonate).

Zur Ermittlung der Werkstoffaktivität wird im Frühjahr unmittelbar nach der Schneeschmelze, der prozentuale Anteil mit *Fusarium* befallener Pflanzen ausgezählt.

Verbindungen aus den Tabellen 1 und 2 zeigten eine gute Wirkung gegen *Fusarium*. Unbehandelte jedoch infizierte Kontrollpflanzen wiesen einen Krankheitsbefall von 100 % auf.

Beispiel 3.13: Beizwirkung gegen Helminthospora gramineum an Gerste

Natürlich mit *Helminthosporium gramineum* infizierte Wintergerste der Sorte "CI" wird auf einer Mischrolle mit der Prüfschubstanz gebeizt, wobei folgende Konzentrationen zur Anwendung gelangen: 600, 200 oder 60 ppm AS (bezogen auf das Gewicht des Saatgutes).

Die infizierte und behandelte Gerste wird im Oktober im Freiland mittels einer Sämaschine auf Parzellen von 2 m Länge und 3 Saatzeihen ausgesät, mit 3 Wiederholungen pro Versuchsprödukt.

Bis zur Befallsauswertung wird die Versuchspflanzung unter normalen Feldbedingungen kultiviert.

Zur Ermittlung der Wirkstoffaktivität werden zum Zeitpunkt des Aehrenschiebens der prozentuale Anteil mit *Helminthospora* befallener Halme ausgezählt.

Verbindungen aus den Tabellen 1 und 2 zeigten eine gute Wirkung gegen *Helminthospora*. Unbehandelte jedoch infizierte Kontrollpflanzen wiesen einen Krankheitsbefall von 100 % auf.

Beispiel 3.14: Beizwirkung gegen Ustilago nuda an Gerste

Natürlich mit *Ustilago nuda* infizierte Wintergerste der Sorte "RM1" wird auf einer Mischrolle mit der Prüfschubstanz gebeizt, wobei folgende Konzentrationen zur Anwendung gelangen: 600, 200 oder 60 ppm AS (bezogen auf das Gewicht des Saatgutes).

Die infizierte und behandelte Gerste wird im Oktober im Freiland mittels einer Sämaschine auf Parzellen von 2 m Länge und 3 Saatzeilen ausgesät, mit 3 Wiederholungen pro Versuchsprodukt.

Bis zur Befallsauswertung wird die Versuchspflanzung unter normalen Feldbedingungen kultiviert.

Zur Ermittlung der Wirkstoffaktivität wird während der Blüte der prozentuale Anteil *Ustilago* befallener Ähren ausgezählt.

Verbindungen aus den Tabellen 1 und 2 zeigten eine gute Wirkung gegen *Ustilago*. Unbehandelte jedoch infizierte Kontrollpflanzen wiesen einen Krankheitsbefall von 100 % auf.

Beispiel 3.15: Beizwirkung gegen Colletotrichum lagenarium an Cucumis sativus L.

Gurkensamen werden mit einer Lösung des Wirkstoffes gebeizt (Konzentration: 180 g/100 kg Samen). Die Samen werden ausgesät. Nach 4 Wochen werden die Pflanzen mit einer Sporensuspension $1.5 \cdot 10^5$ Sporen/ml) des Pilzes infiziert und für 36 Stunden bei hoher Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 23°C inkubiert. Die Inkubation wird dann bei normaler Luftfeuchtigkeit und bei 22° bis 23°C weitergeführt. Die Beurteilung der Schutzwirkung erfolgt aufgrund des Pilzbefalls 7 - 8 Tage nach der Infektion.

Verbindungen aus den Tabellen 1 und 2 zeigten eine gute Wirkung gegen *Colletotrichum*. So reduzierten z.B. die Verbindungen 1.1 und 2.2 den Pilzbefall auf 0 bis 20 %. Infizierte Kontrollpflanzen, deren Samen nicht behandelt wurden, wiesen dagegen einen Pilzbefall von 100 % auf.

Beispiel 3.16: Residual-protective Wirkung gegen Venturia inaequalis auf Apfeltrieben

Apfelstecklinge mit 10 - 20 cm langen Frischtrieben werden mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,02 % Aktivsubstanz) besprüht. Nach 24 Stunden werden die behandelten Pflanzen mit einer Konidiensuspension des Pilzes infiziert. Die Pflanzen werden dann während 5 Tagen bei 90-100 % relativer Luftfeuchtigkeit inkubiert und 10 weiteren Tagen in einem Gewächshaus bei 20 - 24 °C aufgestellt. Der Schorfbefall wird 15 Tage nach der Infektion beurteilt. Verbindungen aus den Tabellen 1 und 2 zeigten gute Wirksamkeit gegen *Venturia*. So reduzierten z.B. die Verbindungen 1.71 und 2.2 den Schorfbefall auf 5 bis 20 %. Unbehandelte jedoch infizierte Triebe wiesen dagegen einen 100 %igen *Venturia*-Befall auf.

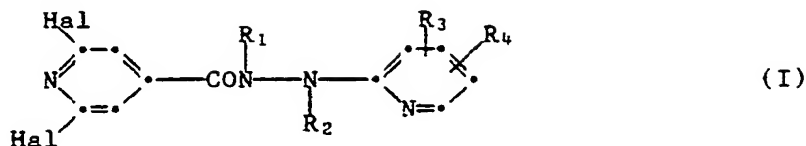
Beispiel 3.17: Wirkung gegen Cercospora nicotianae auf Tabak

8 Wochen alte Tabakpflanzen werden mit einer formulierten Lösung des Wirkstoffes injiziert (Konzentration: 200 ppm). In einem Zeitraum von 2 Stunden bis 4 Tagen nach der Behandlung werden die Pflanzen mit einer Sporensuspension von *Cercospora nicotianae* (10^5 Sporen/ml) besprüht und für 5 Tage bei hoher Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 22° - 25°C inkubiert. Anschließend wird die Inkubation bei normaler Luftfeuchtigkeit und 20° - 22°C fortgesetzt. Die Beurteilung der Symptome erfolgt dann aufgrund des Pilzbefalls 12 bis 14 Tage nach der Infektion.

Verbindungen aus den Tabellen 1 und 2 zeigten eine gute Wirkung gegen *Cercospora*. So reduzierte z.B. die Verbindung 1.1 den Pilzbefall auf 0 bis 20 %. Infizierte Kontrollpflanzen wiesen einen Pilzbefall von 100 % auf.

Ansprüche

1. Verbindungen der Formel I



in welcher bedeuten:

Hal Halogen;

R₁ Wasserstoff, Methyl oder den Rest COR₅

15 R₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder einen der Reste COR₅ oder CO-Z-R₆;

R₃ Wasserstoff, Halogen, Trifluormethyl, Trichlormethyl, COOH, COOCH₃, OH oder Nitro;

R₄ Wasserstoff, Halogen, Methoxy oder Methyl;

R₅ C₁-C₆-Alkyl, ein-oder mehrfach mit Halogen substituiertes C₁-C₅-Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₁-C₆-Alkyl, ein-oder mehrfach mit Halogen substituiertes und durch Sauerstoff oder

20 Schwefel unterbrochenes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, ein-oder mehrfach mit Halogen substituiertes C₂-C₄-Alkenyl, Phenyl, durch Halogen, Methyl, Trifluormethyl oder Trichlormethyl substituiertes Phenyl, Benzyl, durch Halogen, Methyl, Trifluormethyl oder Trichlormethyl substituiertes Benzyl, ein 5-oder 6-gliedriger Heterocyclus methyl substituiertes Benzyl, ein 5-oder 6-gliedriger Heterocyclus mit Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel als Heteroatome, ein 3-bis 6-gliedriges Cycloalkyl oder ein einfach-oder mehrfach durch

25 Halogen oder Methyl substituiertes Cycloalkyl;

R₆ C₁-C₅-Alkyl, Phenyl oder falls Z die CO-Gruppe darstellt OC₁-C₂-Alkyl; und

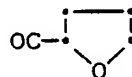
Z Sauerstoff, Schwefel oder die CO-Gruppe; mit Ausnahme von 1-(Pyridin-2'-yl)-2-(2,6-dichlorisonicotinoyl)-hydrazin.

2. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in welchen

30 Hal Chlor oder Brom bedeutet;

R₁ Wasserstoff ist;

R₂ Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder eine der Gruppen COCH₃, COC₂H₅ oder



darstellt; und

40 R₃ und R₄ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen oder Trifluormethyl stehen.

3. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in welchen

Hal Chlor bedeutet;

R₁ Wasserstoff ist;

R₂ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellt; und

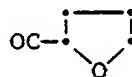
45 R₃ und R₄ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen oder Trifluormethyl stehen.

4. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in welchen

Hal Chlor bedeutet;

R₁ Wasserstoff ist;

R₂ eine der Gruppen COCH₃, COC₂H₅ oder



55 darstellt; und

R₃ und R₄ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen oder Trifluormethyl stehen.

5. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, in welchen

Hal Chlor bedeutet;

R₁ Wasserstoff ist;

R₂ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellt;

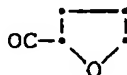
5 R₃ für Wasserstoff oder 3-Chlor steht; und

R₄ für Wasserstoff oder 5-Trifluormethyl steht.

6. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, in welchen
Hal Chlor bedeutet;

R₁ Wasserstoff ist;

10 R₂ eine der Gruppen COCH₃, COC₂H₅ oder



15

darstellt;

R₃ für Wasserstoff oder 3-Chlor steht; und

R₄ für Wasserstoff oder 5-Trifluormethyl steht.

20 7. Eine Verbindung der Formel I nach Anspruch 1, ausgewählt aus der Gruppe

1-Acetyl-1-pyridin-2'-yl)-2-(2,6-dichlorisonicotinoyl)-hydrazin;

1-Propionyl-1-pyridin-2'-yl)-2-(2,6-dichlorisonicotinoyl)-hydrazin;

1-Tetrahydrofuroyl-1-pyridin-2'-yl)-2-(2,6-dichlorisonicotinoyl)-hydrazin;

1-(3'-Chlor-5'-trifluormethylpyridin-2'-yl)-(2,6-dichlorisonicotinoyl)-hydrazin;

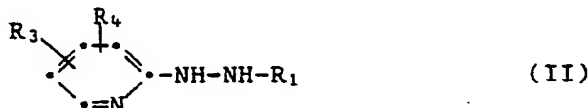
25 1-Methyl-1-(3'-chlor-5'-trifluormethylpyridin-2'-yl)-(2,6-dichlorisonicotinoyl)-hydrazin;

1-Ethyl-1-(3'-chlor-5'-trifluormethylpyridin-2'-yl)-(2,6-dichlorisonicotinoyl)-hydrazin.

8. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) 2-Hydrazino-pyridin-Derivate der Formel II

30



35

mit 2,6-Dihaloisonicotinoyl-Derivaten der Formel III

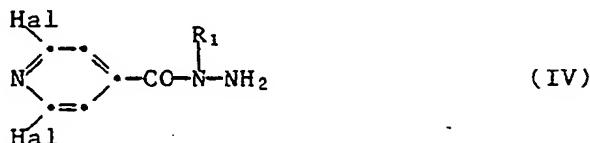
40



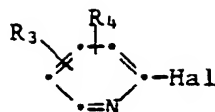
45 in einem inerten Lösungsmittel oder

b) 2,6-Dihaloisonicotinsäurehydrazid-Derivate der Formel IV

50

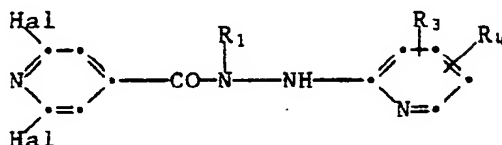


55 mit substituierten 2-Halopyridin-Derivaten der Formel V



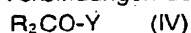
(V)

in einem inerten Lösungsmittel gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt, und anschliessend
c) die erhaltenen Verbindungen der Formel Ia



(Ia)

mit Verbindungen der Formel IV



in einem inerten Lösungsmittel gegebenenfalls in Gegenwart einer Base reagieren lässt, wobei A Halogen, O-C₁-C₄-Alkyl oder S-C₁-C₄-Alkyl darstellt und Y Halogen oder O-C₁-C₄-Alkyl bedeutet und Hal und R₁ bis R₄ die unter Formel I angegebenen Bedeutungen besitzen.

9. Mittel zum Schutz von Pflanzen gegen den Befall durch Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass es neben üblichen Träger- und Hilfsstoffen als aktive Komponente mindestens eine Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1 einschliesslich von 1-(Pyridin-2'-yl)-2-(2,6-dichlorisonicotinoyl)-hydrazin enthält.

10. Mittel gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es als aktive Komponente mindestens eine Verbindung der Formel I gemäss der Ansprüche 2 - 6 enthält.

11. Mittel gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es als aktive Komponente mindestens eine Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 7 enthält.

12. Verfahren zur Herstellung eines wie in Anspruch 9 beanspruchten agrochemischen Mittels, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens eine gemäss Anspruch 1 definierte Verbindung der Formel I einschliesslich von 1-(Pyridin-2'-yl)-2-(2,6-dichlorisonicotinoyl)-hydrazin mit geeigneten festen oder flüssigen Träger- und Hilfsstoffen innig vermischt.

13. Verwendung von Verbindungen der Formel I einschliesslich von 1-(Pyridin-2'-yl)-2-(2,6-dichlorisonicotinoyl)-hydrazin gemäss Anspruch 1 zum Schutz von Pflanzen gegen den Befall durch phytopathogene Mikroorganismen.

14. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäss einem der Ansprüche 2 bis 7 zum Schutz von Pflanzen gegen den Befall durch phytopathogene Mikroorganismen.

15. Verfahren zum Schutz von Pflanzen gegen den Befall durch phytopathogene Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man als Wirkstoff eine Verbindung der Formel I einschliesslich von 1-(Pyridin-2'-yl)-2-(2,6-dichlorisonicotinoyl)-hydrazin gemäss Anspruch 1 auf die Pflanze oder deren Standort appliziert.

16. Verfahren zum Schutz von Pflanzen gegen den Befall durch phytopathogene Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man als Wirkstoff eine Verbindung der Formel I gemäss einem der Ansprüche 2 bis 7 auf die Pflanze oder deren Standort appliziert.

17. Verfahren zur Immunisierung von Pflanzen gegen den Befall durch phytopathogene Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man als Wirkstoff eine Verbindung der Formel I einschliesslich von 1-(Pyridin-2'-yl)-2-(2,6-dichlorisonicotinoyl)-hydrazin gemäss Anspruch 1 auf die Pflanze oder deren Standort appliziert.

18. Verfahren zur Immunisierung von Pflanzen gegen den Befall durch phytopathogene Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man als Wirkstoff eine Verbindung der Formel I gemäss einem der Ansprüche 2 bis 7 auf die Pflanze oder deren Standort appliziert.

19. Verfahren gemäss den Ansprüchen 15 und 17, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den phytopathogenen Mikroorganismen um Pilzorganismen handelt.

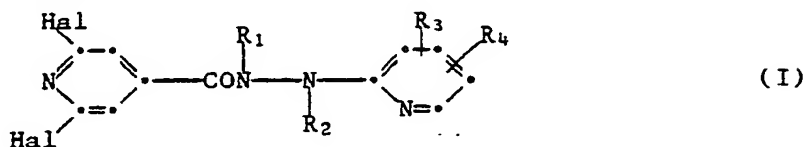
20. Verfahren gemäss Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass es Pilzorganismen aus den Klassen Ascomycetes, Basidiomycetes oder Fungi imperfecti sind.

21. Verfahren gemäss den Ansprüchen 15 und 17, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den phytopathogenen Mikroorganismen um Bakterien handelt.

22. Verfahren gemäss den Ansprüchen 15 und 17, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den phytopathogenen Mikroorganismen um Viren handelt.

Patentansprüche für den folgenden Vertragsstaat: ES

1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I



in welcher bedeuten:

Hal Halogen;

R₁ Wasserstoff, Methyl oder den Rest COR₅

R₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder einen der Reste COR₅ oder CO-Z-R₆;

R₃ Wasserstoff, Halogen, Trifluormethyl, Trichlormethyl, COOH, COOCH₃, OH oder Nitro;

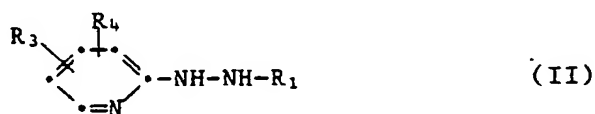
R₄ Wasserstoff, Halogen, Methoxy oder Methyl;

R₅ C₁-C₆-Alkyl, ein-oder mehrfach mit Halogen substituiertes C₁-C₆-Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₁-C₆-Alkyl, ein-oder mehrfach mit Halogen substituiertes und durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, ein-oder mehrfach mit Halogen substituiertes C₂-C₄-Alkenyl, Phenyl, durch Halogen, Methyl, Trifluormethyl oder Trichlormethyl substituiertes Phenyl, Benzyl, durch Halogen, Methyl, Trifluormethyl oder Trichlormethyl substituiertes Benzyl, ein 5-oder 6-gliedriger Heterocyclus mit Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel als Heteroatome, ein 3-bis 6-gliedriges Cycloalkyl oder ein einfach-oder mehrfach durch Halogen oder Methyl substituiertes Cycloalkyl;

R₆ C₁-C₅-Alkyl, Phenyl oder falls Z die CO-Gruppe darstellt, OC₁-C₂-Alkyl; und

Z Sauerstoff, Schwefel oder die CO-Gruppe; mit Ausnahme von 1-(Pyridin-2'-yl)-2-(2,6-dichlorisonicotinoyl)-hydrazin, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) 2-Hydrazino-pyridin-Derivate der Formel II

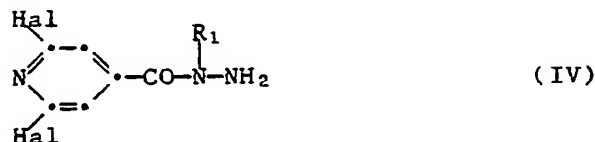


mit 2,6-Dihaloisonicotinoyl-Derivaten der Formel III

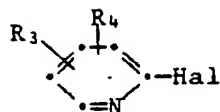


in einem inerten Lösungsmittel oder:

b) 2,6-Dihaloisonicotinsäurehydrazid-Derivate der Formel IV

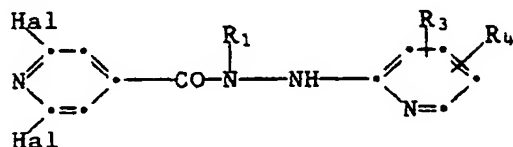


mit substituierten 2-Halopyridin-Derivaten der Formel V



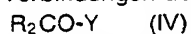
(V)

in einem inerten Lösungsmittel gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt, und anschliessend
c) die erhaltenen Verbindungen der Formel Ia



(Ia)

mit Verbindungen der Formel IV



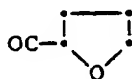
in einem inerten Lösungsmittel gegebenenfalls in Gegenwart einer Base reagieren lässt, wobei A Halogen, O-C₁-C₄-Alkyl oder S-C₁-C₄-Alkyl darstellt und Y Halogen oder O-C₁-C₄-Alkyl bedeutet und Hal und R₁ bis R₄ die unter Formel I angegebenen Bedeutungen besitzen.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1 zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, in welchen

Hal Chlor oder Brom bedeutet;

R₁ Wasserstoff ist;

R₂ Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder eine der Gruppen COCH₃, COC₂H₅ oder



darstellt; und

R₃ und R₄ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen oder Trifluormethyl stehen.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1 zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, in welchen

Hal chlor bedeutet;

R₁ Wasserstoff ist;

R₂ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellt; und

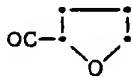
R₃ und R₄ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen oder Trifluormethyl stehen.

4. Verfahren gemäss Anspruch 1 zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, in welchen

Hal Chlor bedeutet;

R₁ Wasserstoff ist;

R₂ eine der Gruppen COCH₃, COC₂H₅ oder



darstellt; und

R₃ und R₄ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen oder Trifluormethyl stehen.

5. Verfahren gemäss Anspruch 1 zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, in welchen

Hal Chlor bedeutet;

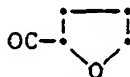
R₁ Wasserstoff ist;

R₂ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellt;

R₃ für Wasserstoff oder 3-Chlor steht; und

R₄ für Wasserstoff oder 5-Trifluormethyl steht.

6. Verfahren gemäss Anspruch 1 zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, in welchen
 Hal Chlor bedeutet;
 R₁ Wasserstoff ist;
 R₂ eine der Gruppen COCH₃, COC₂H₅ oder



darstellt;
 R₃ für Wasserstoff oder 3-Chlor steht; und
 R₄ für Wasserstoff oder 5-Trifluormethyl steht.

7. Verfahren gemäss Anspruch 1 zur Herstellung einer Verbindung der Formel I, ausgewählt aus der Gruppe

1-Acetyl-1-pyridin-2'-yl)-2-(2,6-dichlorisonicotinoyl)-hydrazin;
 1-Propionyl-1-pyridin-2'-yl)-2-(2,6-dichlorisonicotinoyl)-hydrazin;
 1-Tetrahydrofuroyl-1-pyridin-2'-yl)-2-(2,6-dichlorisonicotinoyl)-hydrazin;
 1-(3'-Chlor-5'-trifluormethylpyridin-2'-yl)-2-(2,6-dichlorisonicotinoyl)-hydrazin;
 1-Methyl-1-(3'-chlor-5'-trifluormethylpyridin-2'-yl)-2-(2,6-dichlorisonicotinoyl)-hydrazin;
 1-Ethyl-1-(3'-chlor-5'-trifluormethylpyridin-2'-yl)-2-(2,6-dichlorisonicotinoyl)-hydrazin.

8. Mittel zum Schutz von Pflanzen gegen den Befall durch Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass es neben üblichen Träger- und Hilfsstoffen als aktive Komponente mindestens eine Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1 einschliesslich von 1-(Pyridin-2'-yl)-2-((2,6-dichlorisonicotinoyl)-hydrazin enthält.

9. Mittel gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es als aktive Komponente mindestens eine Verbindung der Formel I gemäss der Ansprüche 2 - 6 enthält.

10. Mittel gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es als aktive Komponente mindestens eine Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 7 enthält.

11. Verfahren zur Herstellung eines wie in Anspruch 8 beanspruchten agrochemischen Mittels, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens eine gemäss Anspruch 1 definierte Verbindung der Formel I einschliesslich von 1-(Pyridin-2'-yl)-2-(2,6-dichlorisonicotinoyl)-hydrazin mit geeigneten festen oder flüssigen Träger- und Hilfsstoffen innig vermischt.

12. Verfahren zum Schutz von Pflanzen gegen den Befall durch phytopathogene Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man als Wirkstoff eine Verbindung der Formel I einschliesslich von 1-(Pyridin-2'-yl)-2-(2,6-dichlorisonicotinoyl)-hydrazin gemäss Anspruch 1 auf die Pflanze oder deren Standort appliziert.

13. Verfahren zum Schutz von Pflanzen gegen den Befall durch phytopathogene Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man als Wirkstoff eine Verbindung der Formel I gemäss einem der Ansprüche 2 bis 7 auf die Pflanze oder deren Standort appliziert.

14. Verfahren zur Immunisierung von Pflanzen gegen den Befall durch phytopathogene Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man als Wirkstoff eine Verbindung der Formel I einschliesslich von 1-(Pyridin-2'-yl)-2-(2,6-dichlorisonicotinoyl)-hydrazin gemäss Anspruch 1 auf die Pflanze oder deren Standort appliziert.

15. Verfahren zur Immunisierung von Pflanzen gegen den Befall durch phytopathogene Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man als Wirkstoff eine Verbindung der Formel I gemäss einem der Ansprüche 2 bis 7 auf die Pflanze oder deren Standort appliziert.

16. Verfahren gemäss den Ansprüchen 12 und 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den phytopathogenen Mikroorganismen um Pilzorganismen handelt.

17. Verfahren gemäss Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass es Pilzorganismen aus den Klassen Ascomycetes, Basidiomycetes oder Fungi imperfecti sind.

18. Verfahren gemäss den Ansprüchen 12 und 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den phytopathogenen Mikroorganismen um Bakterien handelt.

19. Verfahren gemäss den Ansprüchen 12 und 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den phytopathogenen Mikroorganismen um Viren handelt.

20. Verwendung von Verbindungen der Formel I einschliesslich von 1-(Pyridin-2'-yl)-2-(2,6-dichlorisonicotinoyl)-hydrazin gemäss Anspruch 1 zum Schutz von Pflanzen gegen den Befall durch phytopathogene Mikroorganismen.

21. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäss einem der Ansprüche 2 bis 7 zum Schutz von Pflanzen gegen den Befall durch phytopathogene Mikroorganismen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 288 976
A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 88106673.2

(51) Int. Cl. 4: **C07D 213/86**, **C07D 405/14**,
C07D 409/14, **C07D 417/14**,
C07D 471/04

(22) Anmeldetag: 26.04.88

(30) Priorität: 29.04.87 CH 1629/87

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.11.88 Patentblatt 88/44

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL

(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 23.11.89 Patentblatt 89/47

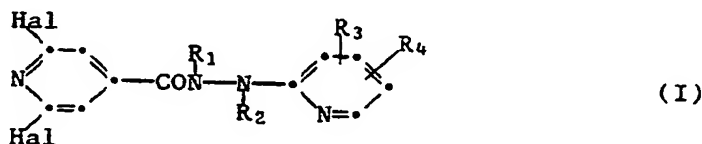
(71) Anmelder: CIBA-GEIGY AG
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel(CH)

(72) Erfinder: Kunz, Walter, Dr.
Buchenstrasse 9
CH-4104 Oberwil(CH)

(74) Vertreter: Zumstein, Fritz, Dr. et al
Bräuhäusstrasse 4
D-8000 München 2(DE)

(54) Mittel zum Schutz gegen Pflanzenkrankheiten.

(57) Neue substituierte Isonicotinoyl-pyridinyl-hydrazin-Derivate der allgemeinen Formel



in welcher bedeuten:

Hal Halogen;

R₁ Wasserstoff, Methyl oder den Rest COR₅

R₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder einen der Reste COR₅ oder CO-Z-R₆;

R₃ Wasserstoff, Halogen, Trifluormethyl, Trichlormethyl, COOH, COOCH₃, OH oder Nitro;

R₄ Wasserstoff, Halogen, Methoxy oder Methyl;

R₅ C₁-C₆-Alkyl, ein- oder mehrfach mit Halogen substituiertes C₁-C₆-Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₁-C₆-Alkyl, ein- oder mehrfach mit Halogen substituiertes und durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, ein- oder mehrfach mit Halogen substituiertes C₂-C₄-Alkenyl, Phenyl, durch Halogen, Methyl, Trifluormethyl oder Trichlormethyl substituiertes Phenyl, Benzyl, durch Halogen, Methyl, Trifluormethyl oder Trichlormethyl substituiertes Benzyl, ein 5- oder 6-gliedriger Heterocyclus mit Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel als Heteroatome, ein 3- bis 6-gliedriges Cycloalkyl oder ein einfach- oder mehrfach durch Halogen oder Methyl substituiertes Cycloalkyl;

R₆ C₁-C₅-Alkyl, Phenyl oder falls Z die CO-Gruppe darstellt OC₁-C₂-Alkyl; und
Z Sauerstoff, Schwefel oder die CO-Gruppe.

Die neuen Wirkstoffe besitzen pflanzenschützende Eigenschaften und eignen sich insbesondere zum präventiven Schutz von Pflanzen gegen den Befall von phytopathogenen Mikroorganismen wie Fungi, Bakterien

Xerox Copy Centre

EP 0 288 976 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 10 6673

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	GB-A- 711 756 (ROCHE PRODUCTS LTD) * Beispiel 4; Anspruch 1 * ---	1	C 07 D 213/86 C 07 D 405/14
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 86, 1977, Seite 507, Zusammenfassung Nr. 106533s, Columbus, Ohio, US; N. PLE et al.: "Syntheses of pyrido-as-triazines", & C.R. HEBD. SEANCES ACAD. SCI., SER. C. 1976, 283(11), 487-9 * Zusammenfassung * ---	1	C 07 D 409/14 C 07 D 417/14 C 07 D 471/04 A 01 N 43/40 A 01 N 43/78 A 01 N 43/90
A	EP-A-0 253 468 (ROHM AND HAAS) * Anspruch 1 * ---	1	
A,D	US-A-3 962 260 (DOW CHEMICAL CO.) * Zusammenfassung * -----	1,9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 07 D 213/00 C 07 D 405/00 C 07 D 409/00 C 07 D 417/00 C 07 D 471/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 13-09-1989	
		Prüfer DE JONG B. S.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)